

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-309085

(43)Date of publication of application : 23.10.2002

(51)Int.Cl.

C08L 79/00

B32B 15/08

C08J 5/24

C08L 63/00

H05K 1/03

(21)Application number : 2001-115584

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 13.04.2001

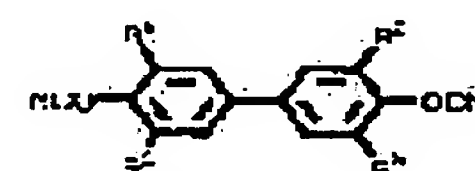
(72)Inventor : TOBISAWA AKIHIKO

(54) HEAT RESISTANT RESIN COMPOSITION, PREPREG USING THE SAME AND LAMINATE

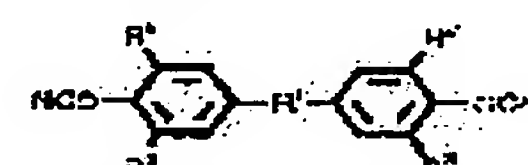
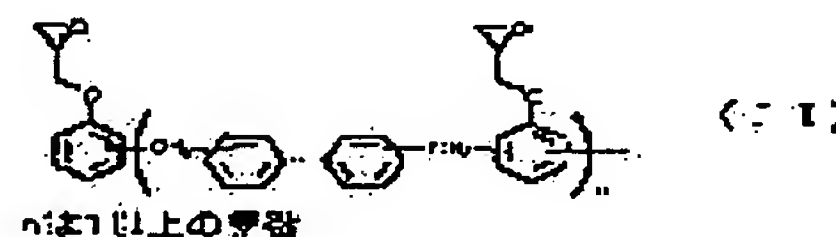
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition excellent in heat resistance, dielectric characteristics and water absorption by using a cyanate resin together with a phenol aralkyl epoxy resin or a biphenyl aralkyl epoxy resin, a prepreg and a laminate obtained from the prepreg.

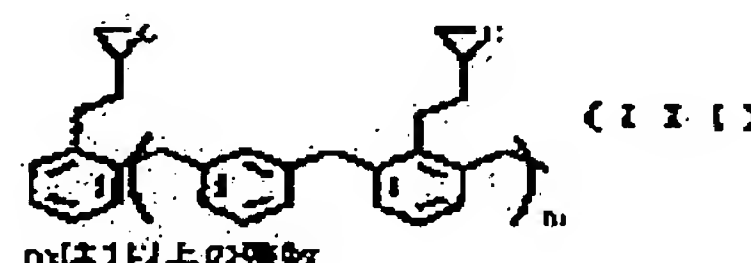
SOLUTION: This heat resistant resin composition comprises (A) a cyanate resin or its prepolymer expressed by general formula (I) and (B1) a biphenyl aralkyl epoxy resin expressed by general formula (II) or (B2) a phenol aralkyl epoxy resin expressed by general formula (III) as essential ingredients.



又は (I)

R1はアルキル基、アリール基、
R2は H、アルキル基、アリール基

nは1以上の整数



nは1以上の整数

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-309085
(P2002-309085A)

(43)公開日 平成14年10月23日(2002.10.23)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト(参考)
C 0 8 L 79/00		C 0 8 L 79/00	Z 4 F 0 7 2
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	J 4 F 1 0 0
C 0 8 J 5/24	C F C	C 0 8 J 5/24	C F C 4 J 0 0 2
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 L
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)			

(21)出願番号 特願2001-115584(P2001-115584)

(22)出願日 平成13年4月13日(2001.4.13)

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 飛澤 晃彦

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

最終頁に続く

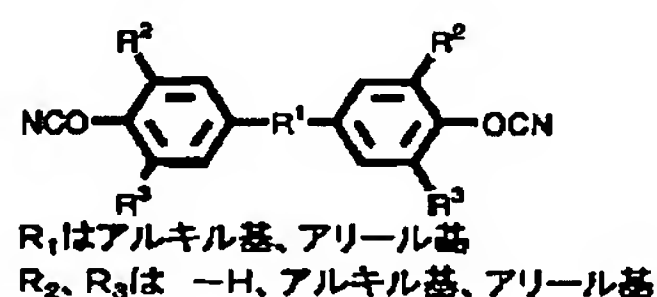
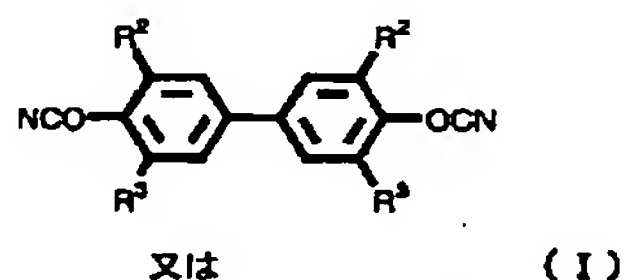
(54)【発明の名称】 耐熱性樹脂組成物、これを用いたプリプレグ及び積層板

(57)【要約】

【課題】 本発明の課題は、シアネート樹脂とフェノールアララルキルエポキシ樹脂又はビフェニルアララルキルエポキシ樹脂を併用することで耐熱性、誘電特性、吸水率に優れた樹脂組成物、プリプレグ及びプリプレグから得られた積層板を提供するものである。。

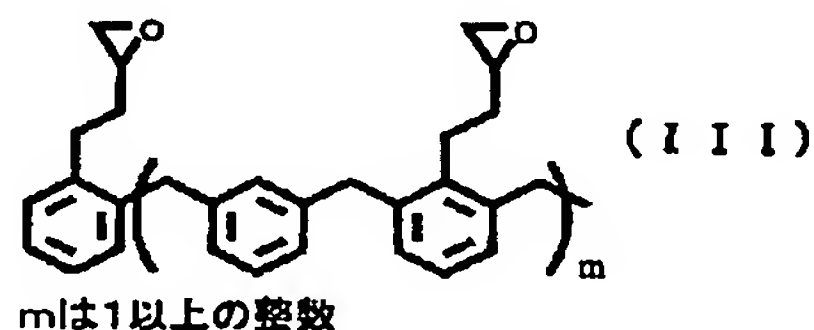
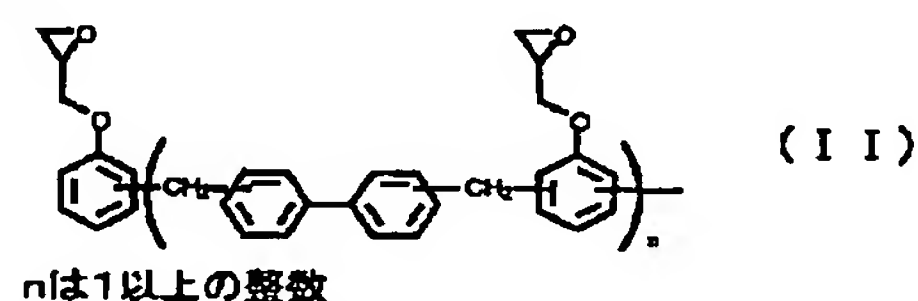
【解決手段】 (A) 下記一般式 (I) で表されるシアネート樹脂又はそのプレポリマー、及び

【化1】



R₁はアルキル基、アリール基
R₂、R₃は -H、アルキル基、アリール基

ルキルエポキシ樹脂、又は (B2) 下記一般式 (II) で表されるフェノールアララルキルエポキシ樹脂、
【化2】



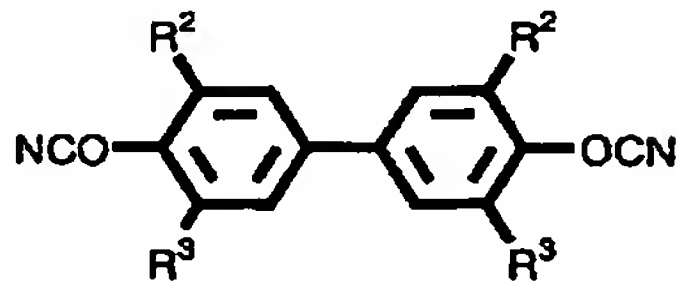
を必須成分として含有してなることを特徴とする耐熱性樹脂組成物である。

(B1) 下記一般式 (II) で表されるビフェニルアラ

【特許請求の範囲】

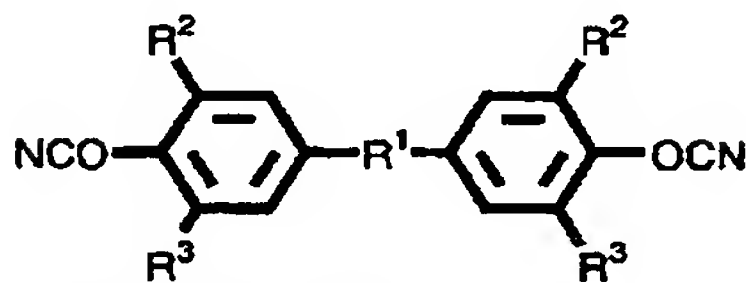
【請求項1】 (A) 下記一般式(I)で表されるシアネート樹脂又はそのプレポリマー、及び

【化1】



又は

(I)

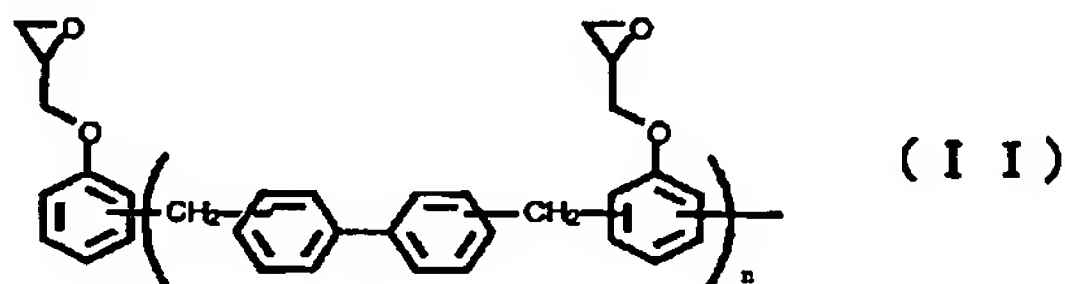


R₁はアルキル基、アリール基

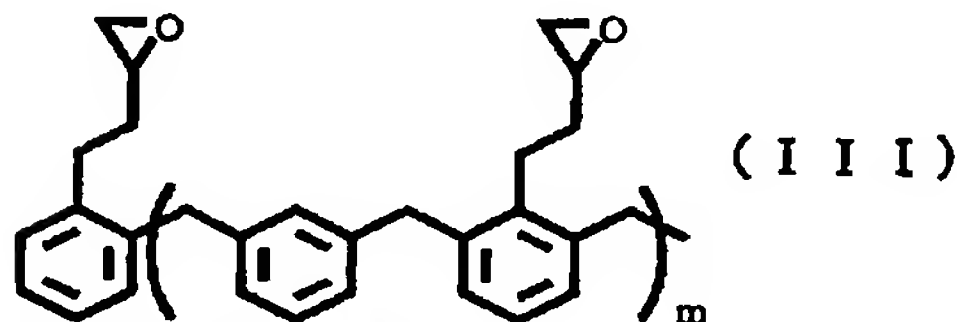
R₂、R₃は -H、アルキル基、アリール基

(B1) 下記一般式(II)で表されるビフェニルアララルキルエポキシ樹脂、又は(B2) 下記一般式(III)で表されるフェノールアララルキルエポキシ樹脂、

【化2】



nは1以上の整数



mは1以上の整数

を必須成分として含有してなることを特徴とする耐熱性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の樹脂組成物を基材に含浸させてなることを特徴とするプリプレグ。

【請求項3】 請求項2記載のプリプレグを1枚又は2枚以上重ね合わせ加熱加圧してなることを特徴とする難燃性積層板又は銅張積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性に優れ、誘電特性に優れた樹脂組成物、プリプレグ及び積層板に関するものである。特に、高周波用回路基板の用途に好適に用いられるものである。

【0002】 ノート型パーソナルコンピューターや携帯電話等の情報処理機器は小型化が求められている。LS

【等】の電子部品を搭載するプリント配線板においても小型軽量化の要求は強くなっている。小型軽量化のためには配線幅を小さくすることや、スルーホール径を小さくしメッキ厚を薄くすることが必要である。メッキ厚を薄くすると熱衝撃時にメッキクラックが発生するおそれがあり、耐熱性が要求される。また同時にこれらの情報処理用危機の高速化も要求されておりCPUクロック周波数が高くなっている。そのため信号伝搬速度の高速化が要求されており、高速化に有利な誘電率、誘電正接の低いプリント板であることが必要とされる。

【0003】 耐熱性に優れ、誘電特性に優れた樹脂としてシアネート樹脂が用いられる(例えば、特開平8-8501号公報)。シアネート樹脂は硬化反応によって水酸基などの分極の大きい反応基が生じることがないため、誘電特性が非常に優れている。しかしながら窒素原子を多く含むため吸水率が高い欠点がある。

【0004】

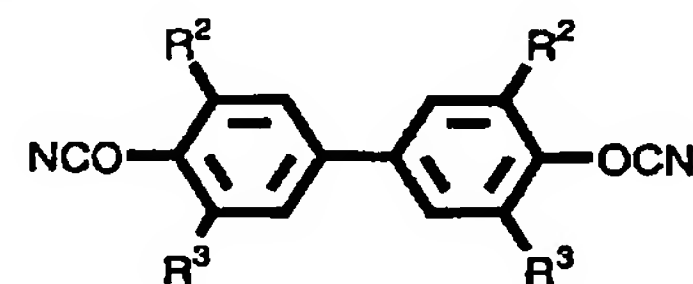
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような問題を解決すべく検討結果なされたものであり、シアネート樹脂とフェノールアララルキルエポキシ樹脂又はビフェニルアララルキルエポキシ樹脂を併用することで耐熱性、誘電特性、吸水率に優れた樹脂組成物、プリプレグ及びプリプレグから得られた積層板を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は

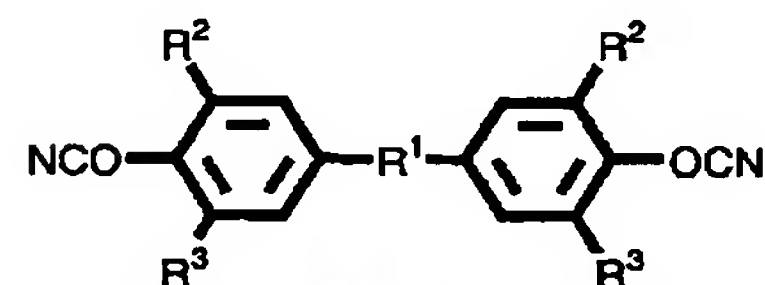
(1) (A) 下記一般式(I)で表されるシアネート樹脂又はそのプレポリマー、及び

【化3】



又は

(I)

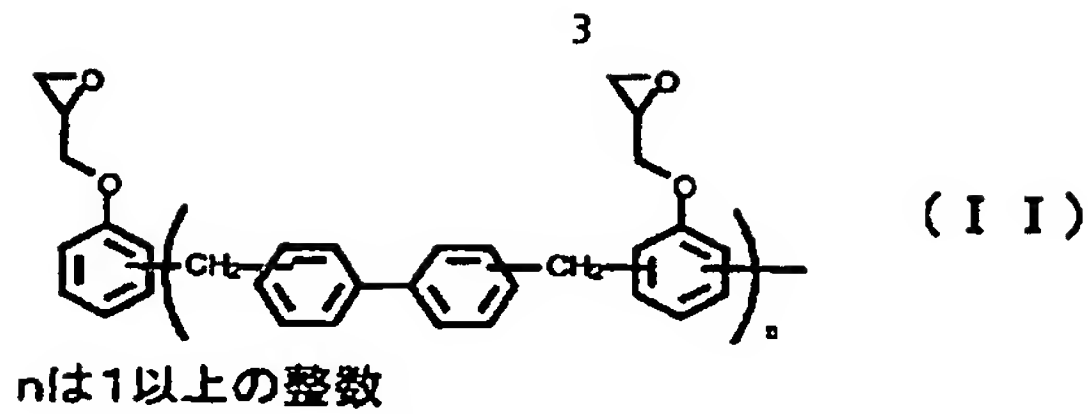


R₁はアルキル基、アリール基

R₂、R₃は -H、アルキル基、アリール基

(B1) 下記一般式(II)で表されるビフェニルアララルキルエポキシ樹脂、又は(B2) 下記一般式(III)で表されるフェノールアララルキルエポキシ樹脂

【化4】

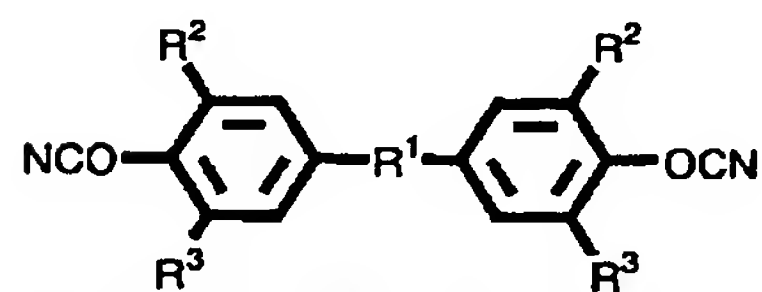
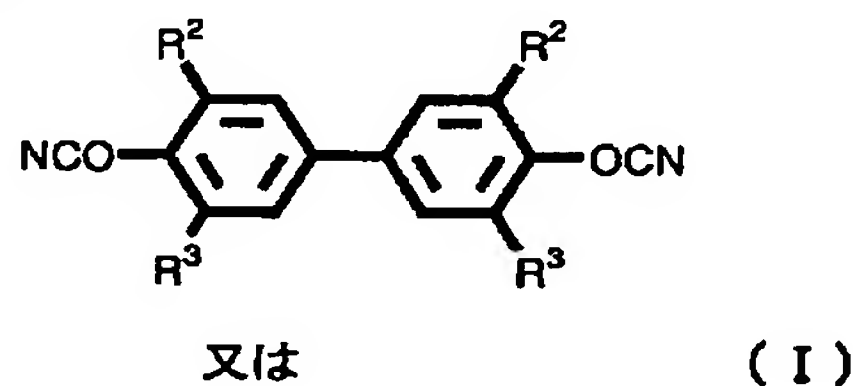


を必須成分として含有してなることを特徴とする耐熱性樹脂組成物、(2)第(1)項記載の樹脂組成物を基材に含浸させてなることを特徴とするプリプレグ、(3)第(2)項記載のプリプレグを1枚又は2枚以上重ね合わせ加熱加圧してなることを特徴とする難燃性積層板又は銅張積層板、である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明で用いる(A)成分のシアネート樹脂は下記一般式(I)で示される。

【化5】



R₁はアルキル基、アリール基

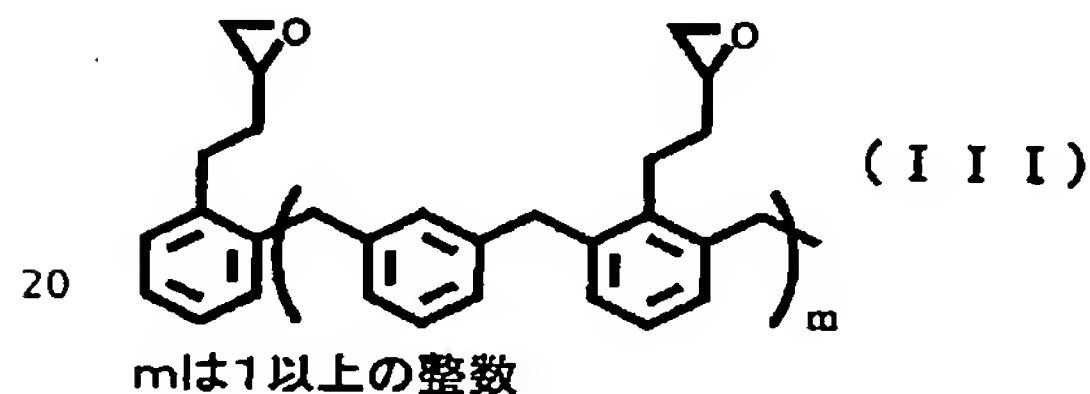
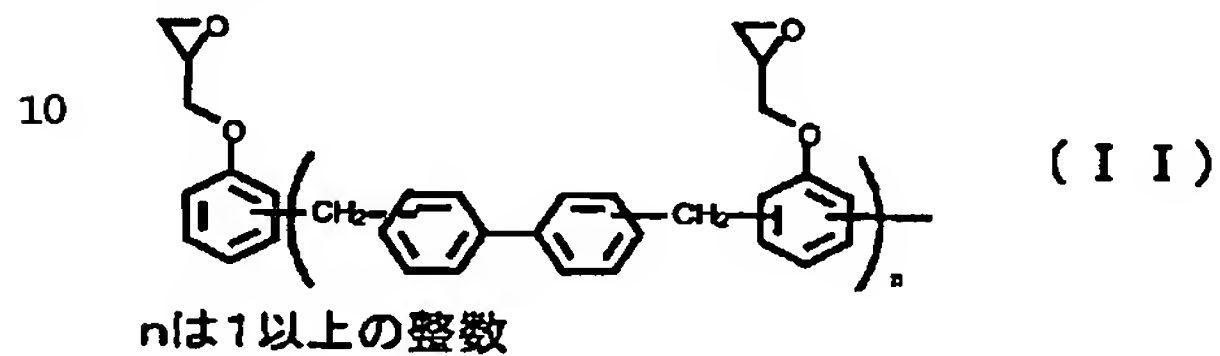
R₂、R₃は -H、アルキル基、アリール基

また、かかる一般式を有するシアネート樹脂をブレポリマー化したものも成形性、流動性を調整するために好ましく使用され、本発明の(A)成分に含まれるものである。ブレポリマー化は、通常加熱溶融して行われる。本発明でブレポリマーとは、3量化率20～50%のものをいう。3量化率は赤外分光分析装置を用いて求めることができる。なお、シアネート樹脂とシアネート樹脂をブレポリマー化したものとを併用しても構わない。シアネート樹脂は樹脂成分100重量部中、50～80重量部が好ましい。50重量部未満では260℃の半田耐熱性が十分でなく、また80重量部を越えると吸水率が悪化し好ましくない。本発明におけるシアネート樹脂のR₁のアルキル基は炭素数1～6が好ましく、アリール基

は炭素数は2～6が好ましい。また、同様にR₂のアルキル基は炭素数1～4が好ましく、アリール基は炭素数1～3が好ましい。

【0007】本発明で用いる(B1)成分のビスフェニルアラールキル樹脂は下記一般式(I I)で示される。また、(B2)成分のフェノールアラールキルエポキシ樹脂は、下記一般式(I I I)で示される。

【化6】



フェノールアラールキルエポキシ樹脂又はビスフェニルアラールキルエポキシ樹脂は樹脂成分100重量部中、20～50重量部が好ましい。20重量部未満では低吸水性が十分でなく、また50重量部を越えると260℃の半田耐熱性が悪化し好ましくない。両者の中でもビスフェニルアラールキルエポキシ樹脂が、エポキシ当量が大きく低吸水性の効果が大きい点で好ましい。また、本発明でビスフェニルアラールキル樹脂のnは2～7が260℃の半田耐熱性の点で好ましい。nが2未満であると架橋密度が低下する傾向があり260℃での半田耐熱性が悪化する場合があり、7を超えるとシアネート樹脂との相溶性が悪化する場合がある。また、フェノールアラールキルエポキシ樹脂のmは2～7が260℃の半田耐熱性の点で特に好ましい。mが2未満であると架橋密度が低下する傾向があり260℃での半田耐熱性が悪化する場合があり、7を超えるとシアネート樹脂との相溶性が悪化する場合がある。

【0008】前述のように、シアネート樹脂は硬化反応によってトリアジン環を生じるが、トリアジン環は対称性に優れているため分極が小さく誘電特性が非常に優れている。更に、トリアジン環は窒素を含む剛直構造であるため難燃性に優れている特徴がある。しかし、シアネート樹脂は、窒素含有率が高いため、吸水率が高い欠点がある。吸水率を低下させるためには、エラストマーやジシクロペンタジエン樹脂などの低吸水性樹脂を添加する方法があるが、これらの樹脂は燃焼しやすい欠点がある。本発明ではこの問題を解決するため、シアネート樹脂にフェノールアラールキルエポキシ樹脂又はビスフェニル

アラルキルエポキシ樹脂を併用する。フェノールアラルキルエポキシ樹脂、ビフェニルアラルキルエポキシ樹脂はエポキシ当量が大きく、硬化物中のエポキシ基濃度が小さくなるため誘電特性に優れている。また分子中のベンゼン環によって疎水性が高く吸水率も低い。また、フェノールアラルキルエポキシ樹脂、ビフェニルアラルキルエポキシ樹脂は、ベンゼン環含有率が高く炭化しやすいため、燃焼しにくくシアネート樹脂の優れた耐燃性を悪化させない。さらにエポキシ基はシアネート基と反応するため、樹脂骨格中に組み込むことができるためシアネート樹脂の優れた耐熱性を低下させない。

【0009】本発明で用いる基材としては、ガラス織布、ガラス不織布、あるいはガラス以外を成分とする織布又は不織布等が挙げられる。これら基材の中でも強度、吸水率の点でガラス織布が好ましい。

【0010】本発明で得られる樹脂組成物を基材に含浸させる方法には、含浸塗布設備等を用いる。本発明においては、基材に含浸する際には通常溶剤に溶解したワニスの形で使用することが含浸性の点で好ましい。用いられる溶媒は組成に対して良好な溶解性を示すことが望ましいが、悪影響を及ぼさない範囲で貧溶媒を使用しても構わない。良好な溶解性を示す溶媒としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられる。本発明の樹脂組成物を溶剤に溶解して得られるワニスを、基材に含浸させ、80～200℃で乾燥させることによりプリプレグを得ることが出来る。

【0011】本発明で得られたプリプレグを1枚又は2枚以上重合わせ、150～200℃で加熱加圧して積層板又は銅張積層板を得ることができる。

【0012】本発明の樹脂組成物は、上述したシアネート樹脂とフェノールアラルキルエポキシ樹脂又はビフェニルアラルキルエポキシ樹脂を必須成分として含有するが、本発明の目的に反しない範囲において、その他の樹脂、硬化促進剤、カップリング剤、難燃剤、その他の成分を添加することは差し支えない。難燃剤として、臭素化エポキシ樹脂を用いると、エポキシ基とシアネート基が反応し、難燃剤を樹脂骨格中に組み込むことができるため、樹脂の特性を悪化させず好ましい。硬化促進剤としてはコバルトアセチルアセトナート、ナフテン酸コバ*

*ルト等のコバルト含有化合物、塩化亜鉛、ナフテン酸亜鉛等の亜鉛含有化合物、塩化銅等の銅含有化合物が好ましい。

【0013】

【実施例】（実施例1）ビスフェノールAシアネート樹脂（プレポリマー化したもの、3量化率40%、チバガイギー社製B-40）70重量部、ビフェニルアラルキルエポキシ樹脂（エポキシ当量280、日本化薬社製NC-3000S）30重量部、コバルトアセチルアセトン錯体0.10重量部にジメチルセルソルブを加え、不揮発分濃度55重量%となるようにワニスを調整した。このワニスを用いて、ガラス織布（厚さ0.18mm、日東紡績（株）製）100重量部にワニス固形分で80重量部含浸させて、150℃の乾燥機炉で5分乾燥させ、樹脂含有量44.4%のプリプレグを作成した。上記プリプレグを6枚重ね、上下に厚さ35μmの電解銅箔を重ねて、圧力40kgf/cm²、温度200℃で120分、220℃で60分加熱加圧成形を行い、厚さ1.2mmの両面銅張積層板を得た。

【0014】（実施例2～5、及び比較例1～3）表1に示した配合処方、これ以外は全て実施例1と同様の方法で両面銅張積層板を作成した。

【0015】得られた銅張積層板については難燃性、半田耐熱性、ピール強度および吸水率を測定した。半田耐熱性、ピール強度、吸水率についてはJISC6481に準じて測定し、半田耐熱性は煮沸2時間の吸湿処理を行った後、260℃の半田槽に120秒浸漬した後の外観の異常の有無を調べた。難燃性は1mm厚のサンプルをUL-94規格に従い垂直法で評価した。ガラス転移点はレオメトリックス製RDS-7700を用いて、昇温速度3℃/min、周波数1Hzで測定した。誘電率、誘電正接の測定はJISC6481に準じて行い、周波数1MHzの静電容量を測定して求めた。評価結果を表1に示す。実施例に示す銅張積層板はいずれも誘電率、誘電正接が低く、耐熱性、半田耐熱性、吸水率に優れていることがわかる。

【0016】

【表1】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
配合量 (重量部)					
シアネート樹脂 ¹⁾	70	50	50	90	40
ビフェニルアラルキルエポキシ樹脂 ²⁾	30	30		10	60
フェノールアラルキルエポキシ樹脂 ³⁾			30		
臭素化エポキシ樹脂 ⁴⁾		20	20		
Co(acac) ₃ ⁵⁾	0.10	0.08	0.08	0.10	0.10
特性					
ガラス転移温度(℃)	185	185	198	210	170
誘電率(1MHz)	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
誘電正接(1MHz)	0.005	0.007	0.008	0.007	0.007
半田耐熱性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
吸水率	0.13	0.12	0.13	0.18	0.10
ピール強度	1.8	1.4	1.4	1.8	1.3

【0017】

【表2】

項目	比較例1	比較例2	比較例3
配合量 (重量部)			
シアネート樹脂 ¹⁾	100	80	50
フェノールノボラックエポキシ樹脂 ⁶⁾			30
臭素化エポキシ樹脂 ⁴⁾		20	20
Co(acac) ₃ ⁵⁾	0.18	0.08	0.08
特性			
ガラス転移温度(℃)	230	210	201
誘電率(1MHz)	4.0	4.0	4.2
誘電正接(1MHz)	0.015	0.015	0.018
半田耐熱性	異常なし	異常なし	異常なし
吸水率	0.25	0.21	0.24
ピール強度	1.6	1.3	1.3

【0018】表の注

- (1) ビスフェノールAシアネート（プレポリマー化：3量化率40%、商品名：チバガイギー社製B-40）
 (2) ビフェニルアラキルエポキシ樹脂（エポキシ当量280、商品名：日本化薬社製NC-3000S）
 (3) フェノールアラキルエポキシ樹脂（エポキシ当量235、商品名：三井化学社製E-XL-3L）
 (4) 臭素化エポキシ樹脂（エポキシ当量400、臭素化率48%、大日本インキ化学工業社製エピクロン153）

* (5) コバルトアセチルアセトナート

- (6) フェノールノボラックエポキシ樹脂（エポキシ当量190、大日本インキ化学工業社製エピクロンN-770）

【0019】

【発明の効果】本発明の耐熱性樹脂組成物は、プリント配線板材料に適用された場合、高耐熱性を有し、誘電率が低い特性を有し、かつ吸水率に優れた特性を有している。従って、今後、小型情報処理用危機のプリント配線

*20 板に最適な樹脂組成物を提供するものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB09 AB28 AD27
 AD45 AG03 AH25 AK14 AL12
 4F100 AB17C AG00 AK51A AK51B
 BA02 BA03 BA04 BA05 BA06
 BA07 BA10A BA10B BA10C
 EJ172 EJ422 GB43 JG05
 JJ03 JJ07
 4J002 CD03W CM02X ER006 FD066
 GF00